

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019094

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-435037
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 3 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 0 3 7]

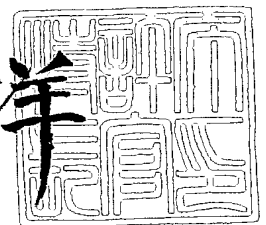
出 願 人
Applicant(s): 川崎重工業株式会社
 独立行政法人物質・材料研究機構

2 0 0 5 年 3 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 030043
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 19/05
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県明石市川崎町 1 丁目 1 番 川崎重工業株式会社 技術研究所内
 【氏名】 佐藤 昌宏
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県明石市川崎町 1 丁目 1 番 川崎重工業株式会社 技術研究所内
 【氏名】 竹中 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県八千代市上高野 1 7 8 0 番地 川崎重工業株式会社 八千代工場内
 【氏名】 新田 誠也
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内
 【氏名】 小林 敏治
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内
 【氏名】 小泉 裕
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内
 【氏名】 原田 広史
【特許出願人】
 【持分】 50/100
 【識別番号】 000000974
 【氏名又は名称】 川崎重工業株式会社
【特許出願人】
 【持分】 50/100
 【識別番号】 301023238
 【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
【代理人】
 【識別番号】 100064296
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高 雄次郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 056753
 【納付金額】 10,500円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

重量%で、Co 9～11%、Cr 9～12%、Mo 1%以下、W 6～9%、Al 4～5%、Ti 4～5%、Nb 1%以下、Ta 3%以下、Hf 0.5～1%、Re 3%以下、C 0.05～0.15%、B 0.005～0.015%、Zr 0.05%以下、及び残部が Ni と不可避不純物からなることを特徴とする Ni 基超耐熱合金。

【請求項 2】

重量%で、Co 9～10%、Cr 9～10%、Mo 0.5～1%、W 6～8%、Al 4～5%、Ti 4～5%、Ta 2～3%、Hf 0.5～1%、Re 1～3%、C 0.05～0.1%、B 0.005～0.01%、Zr 0.02%以下、及び残部が Ni と不可避不純物からなることを特徴とする Ni 基超耐熱合金。

【請求項 3】

重量%で、Co 10～11%、Cr 10～12%、W 8～9%、Al 4～5%、Ti 4～5%、Nb 1%以下、Hf 0.5～1%、C 0.05～0.15%、B 0.005～0.015%、Zr 0.01～0.05%、残部が Ni と不可避不純物からなることを特徴とする Ni 基超耐熱合金。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか記載の Ni 基超耐熱合金を用いて、製造したことを特徴とするガスタービン部品。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれか記載の Ni 基超耐熱合金を用いて、一方向凝固 casting 法により製造したことを特徴とするガスタービン部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】Ni基超耐熱合金及びそれを用いたガスタービン部品

【技術分野】

【0001】

本発明は、低質燃料に対応するため、優れた耐高温腐食性、耐高温酸化性及び高温強度を有するNi（ニッケル）基超耐熱合金およびそれを用いたガスタービン部品に関する。

【背景技術】

【0002】

Ni基超耐熱合金は、産業用ガスタービンの部品、例えば動翼材として広く使用されており、耐食性に優れたRené80やIN792、耐酸化性に優れ、強度も高いMar-M247等が知られている。

又、Cr（クロム）含有量が高い合金を単結晶化することにより、耐食性と強度を並立させたCMSX-11等も知られている。

【0003】

これら既存のNi基超耐熱合金は高耐食性（René80等）と高耐酸化性・高強度（Mar-M247等）の特性が並立できていないため、A重油等の低質燃料に対応したガスタービンの高効率化には適用できない不具合がある。

また、Cr含有量が高い合金を単結晶化することによって耐食性と強度を並立させているもの（CMSX-11等）では、耐酸化性が十分ではなく、かつ、単結晶材であるため、複雑形状部品の casting 収率が低くなる不具合がある。

【0004】

既存のNi基超耐熱合金の不具合を解消するため、重量%（wt%）で、Cr 6～12%、Al（アルミニウム）4.5～6.5%、W（タングステン）2～12%、Ta（タンタル）2.5～10%、Mo（モリブデン）5.8%以下、Co（コバルト）0.1～3%、Nb（ニオブ）0.2%～3%以下、Re（レニウム）0.1～4%、Hf（ハフニウム）0.3%以下を含有し、かつ（1）式により重量%で計算されるP値が2350～3280であり、残部不可避の不純物とNiからなる高耐食高強度合金が知られている。

$$P = 200Cr + 80Mo - 20Mo^2 - 250Ti^2 - 50(Ti \times Ta) + 15Nb + 200W - 14W^2 + 30Ta - 1.5Ta^2 + 2.5Co + 1200Al - 100Al^2 + 100Re + 1000Hf - 2000Hf^2 + 700Hf^3 - 2000V - 500C - 15000B - 500Zr \dots (1)$$

しかし、この高耐食高強度合金は、Ti（チタン）を含まないため、酸化-硫化が重畳する高温腐食環境での耐食性が不十分である。

【0005】

又、重量%で、Cr 12.0～14.3%、Co 8.5～11.0%、Mo 1.0～3.5%、W 3.5～6.2%、Ta 3.0～5.5%、Al 3.5～4.5%、Ti 2.0～3.2%、C（炭素）0.04～0.12%、B（ホウ素）0.005～0.05%、Zr（ジルコニウム）0.001～5ppmを含有し、残部がNiと不可避不純物からなる高温耐粒界腐食性に優れた柱状晶Ni基耐熱合金大型鋳物が知られている。

しかし、この柱状晶Ni基耐熱合金大型鋳物は、Cr-Al-Tiの量比が不適切であるため、耐食性と耐酸化性が両立できない。

【0006】

更に、重量%で、Co 4.75～5.25%、Cr 15.5～16.5%、Mo 0.8～1.2%、W 3.75～4.25%、Al 3.75～4.25%、Ti 1.75～2.25%、Ta 4.75～5.25%、C 0.006～0.04%、B 0.01%以下、Zr 0.01%以下、Hf 1%以下、Nb 1%以下、Ni及び不純物の各成分を加えて100%にする、単結晶凝固に好適なNi系超合金が知られている。

しかし、このNi系超合金は、Crが多すぎるため、耐酸化性が不十分である。

【0007】

更に又、重量%で、Cr 8~14%、Co 3~7%、Al 4~8%、Ti 5%以下、W 6~10%、Ta 4~8%、Mo 0.5~4%、Hf 1.4%以下、Zr 0.01%以下、C 0.07%以下、B 0.015%以下、残部Ni及び不可避不純物からなり、かつ、 $5\% \leq Al + Ti$ 、 $4 \leq Al / Ti$ 、 $W + Ta + Mo \leq 18\%$ である高耐食性Ni基単結晶超合金が知られている。しかし、このNi基単結晶超合金は、 $4 \leq Al / Ti$ の制限からTiが不足するため、耐食性が不十分である。

【0008】

又、重量%で、Cr 7~12%、Co 5~15%、Mo 0.5~5%、W 3~12%、Ta 2~6%、Ti 2~5%、Al 3~5%、Nb 2%以下、Hf 2%以下、C 0.03~0.25%、B 0.002~0.05%を有し、残りの成分がNi及び付随的不純物であるNi基超合金が知られている。

しかし、このNi基超合金は、耐酸化性と耐食性のバランスをAl対Ti比の増加により改善したとしているが、強度向上のために添加される元素との関係が考慮されていない。

。

【0009】

更に、重量%で、Cr 2~25%、Al 1~7%、W 2~15%、Ti 0.5~5%、Nb 3%以下、Mo 6%以下、Ta 1~12%、Re 4%以下、Co 7.5~25%、Fe (鉄) 0.5%以下、C 0.2%以下、B 0.002~0.035%、Hf 2.0%以下、Zr 0.02%、及び40%以上のNiを含むNi基合金が知られている。

しかし、このNi基合金は、各元素量のバランスと材料特性の関係が考慮されていない。

。

【特許文献1】特許第2843476号公報

【特許文献2】特許第3246376号公報

【特許文献3】特開2002-235135号公報

【特許文献4】特開平7-300639号公報

【特許文献5】特開平5-59473号公報

【特許文献6】特開平9-170402号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明は、産業用ガスタービンの部品材料として、低質燃料に対応するための優れた耐高温腐食性と、高温化による熱効率向上に対応するための耐高温酸化性及び高温強度とを有し、精密鑄造工程において高い収率を確保できるNi基超耐熱合金及びそれを用いたガスタービン部品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明の第1のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co 9~11%、Cr 9~12%、Mo 0.1%以下、W 6~9%、Al 4~5%、Ti 4~5%、Nb 1%以下、Ta 3%以下、Hf 0.5~1%、Re 3%以下、C 0.05~0.15%、B 0.005~0.015%、Zr 0.05%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

【0012】

第2のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co 9~10%、Cr 9~10%、Mo 0.5~1%、W 6~8%、Al 4~5%、Ti 4~5%、Ta 2~3%、Hf 0.5~1%、Re 1~3%、C 0.05~0.1%、B 0.005~0.01%、Zr 0.02%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

【0013】

又、第3のNi基超耐熱合金は、重量%で、Co 10~11%、Cr 10~12%、W 8~9%、Al 4~5%、Ti 4~5%、Nb 1%以下、Hf 0.5~1%、C 0.05~0.15%、B 0.005~0.015%、Zr 0.01~0.05%、残部がNiと不可避不純物からなることを特徴とする。

【0014】

一方、ガスタービン部品は、第1～第3のいずれかのNi基超耐熱合金を用いて製造したこと、好ましくは一方向凝固鑄造法により製造したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、耐高温腐食性と耐高温酸化性及び高温強度とを並立させるために、多数の合金を試作評価し、その結果Cr-Al-Ti量を適切な範囲に収めること、及びその組成範囲において、強度向上に寄与し、かつ、耐食性への悪影響が少ない元素としてWが有効であることを見出し、更に、 γ （ガンマ）相及び γ' （ガンマプライム）相に対する固容量から判断した組織安定性を考慮してなされたものである。

【0016】

本発明の各Ni基超耐熱合金によれば、硫化-酸化が複合する環境での耐食性に寄与するCrと、 γ' 相を生成し高温強度と耐酸化性に寄与するAlと、耐食性に寄与するTiとの量比が適切な範囲になり、そこに強度向上への寄与と耐食性への影響を考慮して添加量を定めた、Wを中心とした強化元素を加えることにより、耐高温腐食性、耐高温酸化性及び高温強度に優れたものとして行うことができる。

又、柱状結晶材の状態で実用上十分に高い強度が得られるので、単結晶化を前提にする必要がない。

特に、第2のNi基超耐熱合金は、一方向凝固鑄造による柱状結晶翼又は単結晶翼に適し、耐食性-耐酸化性-強度の特性を高いレベルで発揮でき、又、第3のNi基超耐熱合金は、普通鑄造による多結晶翼又は一方向凝固鑄造による柱状結晶翼に適し、耐食性-耐酸化性-強度の特性を維持しながら材料コストを抑制できる。

したがって低質燃料に対応した産業用ガスタービンの動翼等に適用することにより、ガスタービンの熱効率向上及び信頼性向上に効果がある。

【0017】

一方、本発明のガスタービン部品によれば、単結晶専用材と比較して低角粒界や高角粒界等の鑄造欠陥による強度低下に対し、許容できる制限範囲が広いこと、複雑形状のガスタービン部品の鑄造工程において高い収率を確保できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

Coは、溶体化熱処理温度幅を拡大させるが、含有量が9wt%（第3の合金では10wt%）未満であると、その効果が得られず、11wt%（第2の合金では10wt%）を超えると、 γ' 相の析出が減り高温強度が低下する。

【0019】

Crは、特に硫化-酸化が複合する環境での耐食性を向上させるが、含有量が9wt%（第3の合金では10wt%）未満であると、その効果が得られず、12wt%（第2の合金では10wt%）を超えると、TCP（Topologically Close Packed）相を生成し高温強度が低下する。

【0020】

Moは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が1wt%を超えると、耐食性が低下する。

なお、第2の合金では、Moの含有量が0.5wt%未満であると、上記効果が得られない。

【0021】

Wは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が6wt%（第3の合金では8wt%）未満であると、その効果が得られず、9wt%（第2の合金では8wt%）を超えると、TCP相を生成し高温強度が低下する。

又、Wは、一般に耐食性を低下させると考えられているが、本発明の組成域では耐食性への悪影響は少ないという知見が得られた。

【0022】

A1は、 γ' 相を生成し高温強度を向上させると共に、耐酸化性を向上させるが、含有量が4wt%未満であると、その効果が得られず、5wt%を超えると、共晶 γ' 相が多量となり、溶体化熱処理が困難になり、かつ、耐食性が低下する。

【0023】

Tiは、耐食性を向上させるが、含有量が4wt%未満であると、その効果が得られず、5wt%を超えると、耐酸化性が低下し、かつ、熱処理性が低下する。

【0024】

Nbは、 γ' 相に固溶し高温強度を向上させるが、含有量が1wt%を超えると、結晶粒界に偏析し高温強度が低下する。

【0025】

Taは、固溶強化及び析出硬化により高温強度を向上させるが、含有量が3wt%を超えると共晶 γ' 相が多量となり、溶体化熱処理が困難になる。

なお、第2の合金では、Taの含有量が2wt%未満であると、上記効果が得られない。

【0026】

Hfは、粒界を強化し高温強度と延性を向上させるが、含有量が0.5wt%未満であると、その効果が得られず、1wt%を超えると、結晶粒界に偏析し高温強度が低下する。

【0027】

Reは、固溶強化により高温強度を上昇させると共に、特に900℃以上の温度での耐食性を向上させるが、含有量が3wt%を超えると、TCP相の析出により延性を阻害し、かつ、比重が大きく、高価である。

なお、第2の合金では、Reの含有量が1wt%未満であると、上記効果が得られない。

【0028】

Cは、炭化物を形成し結晶粒界を強化するが、含有量が0.05wt%未満であると、その効果が得られず、0.15wt%（第2の合金では0.1wt%）を超えると、過剰な炭化物が生成し高温強度が低下する。

【0029】

Bは、硼化物を形成し結晶粒界を強化するが、含有量が0.005wt%未満であると、その効果が得られず、0.015wt%（第2の合金では0.01wt%）を超えると、延性や靱性が低下し粒界の融点を下げて高温強度が低下する。

【0030】

Zrは、結晶粒界を強化するが、含有量が0.05wt%（第2の合金では0.02wt%）を超えると、延性や靱性が低下し粒界の融点を下げて高温強度が低下する。

なお、第3の合金では、Ziの含有量が0.01wt%未満であると、上記効果が得られない。

【実施例】

【0031】

表1（既存合金1（Rene80H）、既存合金2（Mar-M247）の成分組成を併記）に示す成分組成のNi基超耐熱合金（本発明合金1～3、比較合金1～3）を用意し、これらのNi基超耐熱合金をそれぞれ一方凝固鑄造炉を用いて、鑄型引抜き速度200mm/hの条件で凝固させ、丸棒状の柱状結晶鑄物を製造した。

次いで、下記の熱処理を施してそれぞれのNi基超耐熱合金を得た。

熱処理条件

溶体化処理：1200～1260℃、2時間保持後空冷

時効処理：第1段 1080℃、4時間保持後空冷

第2段 870℃、20時間保持後空冷

【0032】

【表 1】

	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb	Ta	Hf	Re	C	B	Zr
本発明合金 1	残部	10	10	0.8	7	4	4	0	2.5	0.5	2	0.1	0.01	0.01
本発明合金 2	残部	11	11	0	8.5	4	4.5	0	0	1	0	0.11	0.01	0.05
本発明合金 3	残部	10	12	0.5	6	4	4.5	0.5	0	1	0	0.1	0.01	0.01
比較合金 1	残部	12	8	0	5	6	2	0	4	1	2	0.07	0.015	0
比較合金 2	残部	9	14	2	4	3	5	0	2	0.7	0	0.16	0.015	0.06
比較合金 3	残部	9	10	3	4	3.5	5	0	2	0.7	0	0.16	0.015	0.06
既存合金 1	残部	9.2	13.9	4.1	4.1	3.1	4.8	0	0	0.7	0	0.16	0.015	0.06
既存合金 2	残部	10	8.3	0.7	10	5.5	1	0	3	1.5	0	0.15	0.015	0.05

(単位: 重量%)

【0033】

得られた本発明合金 1～3 及び既存合金 1、2 の試験片に、下記の条件で高温腐食試験を施したところ、最大浸食深さは、図 1 に示すようになった。

試験片形状: 直径 10 mm、長さ 100 mm

試験条件：灯油燃料に腐食成分（硫化オイル、人工海水）を添加した燃焼ガス中、燃焼ガス温度 1050℃、100 時間暴露後空冷、5 回繰り返し（計 500 時間）

【0034】

又、得られた本発明合金 1～3 及び既存合金 1、2 の試験片に、下記の条件で酸化試験を施したところ、質量増加は、図 2 に示すようになった。

試験片形状：直径 10 mm、長さ 25 mm

試験条件：大気中、950℃、500 時間暴露後空冷

【0035】

更に、得られた本発明合金 1～3 及び既存合金 1、2 の試験片に、下記の条件でクリープ試験を施したところ、破断寿命は、図 3 に示すようになった。

試験片形状：平行部直径 4 mm、ゲージ間隔 24 mm

試験条件：大気中、900℃、392 MPa

【0036】

一方、既存合金 1 を基準とし、本発明合金 1～3、比較合金 1～3 及び既存合金 2 の高温腐食試験による最大浸食深さ比、酸化試験による質量増加比、及びクリープ試験による破断寿命比を調べたところ、表 2 に示すようになった。

【0037】

【表 2】

	高温腐食試験 最大浸食深さ比	酸化試験 質量増加比	クリープ試験 破断寿命比
本発明合金 1	0.73	0.28	3.19
本発明合金 2	1.20	0.44	1.32
本発明合金 3	0.67	0.57	0.81
比較合金 1	4.73	0.08	2.82
比較合金 2	0.85	0.83	0.30
比較合金 3	1.69	0.60	0.95
既存合金 1	1.00	1.00	1.00
既存合金 2	2.20	0.09	3.12

【0038】

図 1～3 及び表 2 から分かるように、本発明合金 1 は、耐食性、耐酸化性、強度ともに優れており、特に強度を重視した一方向凝固材としての使用に適している。

本発明合金 2 は、耐酸化性と強度を重視した条件での使用に適しており、耐食性も A 重油燃料対応の許容範囲である。

又、本発明合金 3 は、耐食性を重視した条件での使用に適している。

【0039】

一方、既存合金 1 は、ガスタービン動翼材料として広く使用されており、耐食性に優れているが、本発明合金 1～3 の組成範囲と比較して Cr が多く Al が少ないため、耐酸化性が低く、熱効率向上を目的とした燃料ガスの高温化には対応できない。

又、既存合金 2 は、耐酸化性と強度に優れているが、本発明合金 1～3 の組成範囲と比

較してCrとTiが少なくAlが多いため、耐食性が低く、A重油燃料には対応できない。

【0040】

他方、比較合金1（特開平5-59473号公報及び特開平9-170402号公報記載の組成範囲にほぼ該当）は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してTiが少ないため、耐食性が不十分である。

比較合金2（特開平9-170402号公報に記載されている組成範囲にほぼ該当）は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してCrが多くAlとWが少ないため、強度が不十分である。

又、比較合金3（特開平5-594732号公報記載の組成範囲にほぼ該当）は、本発明合金1～3の組成範囲と比較してMoが多いため、耐食性が不十分である。

【図面の簡単な説明】

【0041】

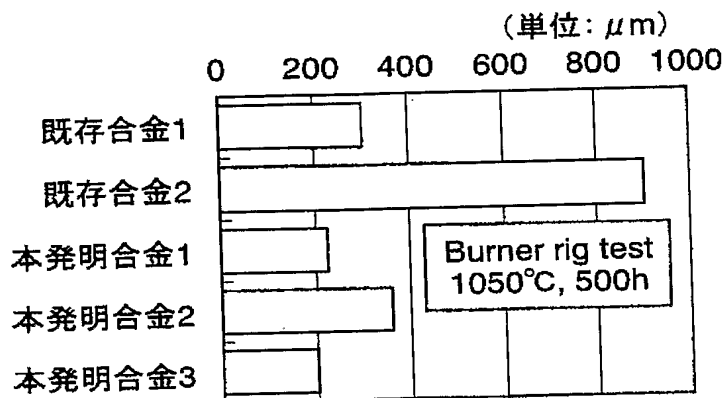
【図1】本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金の高温腐食試験の結果を示す説明図である。

【図2】本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金の高温酸化試験の結果を示す説明図である。

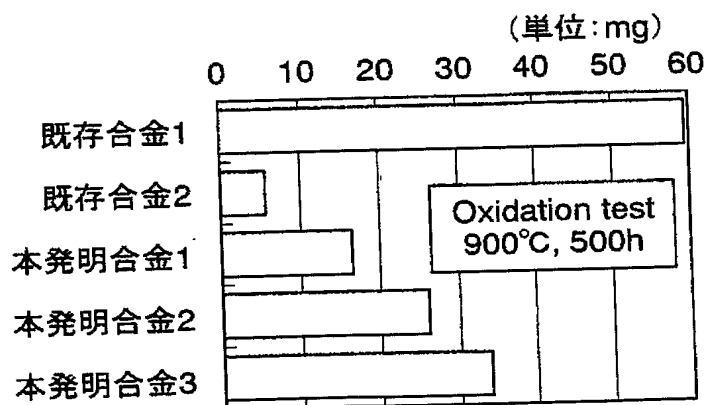
【図3】本発明のNi基超耐熱合金及び既存のNi基超耐熱合金のクリープ試験の結果を示す説明図である。

【書類名】 図面

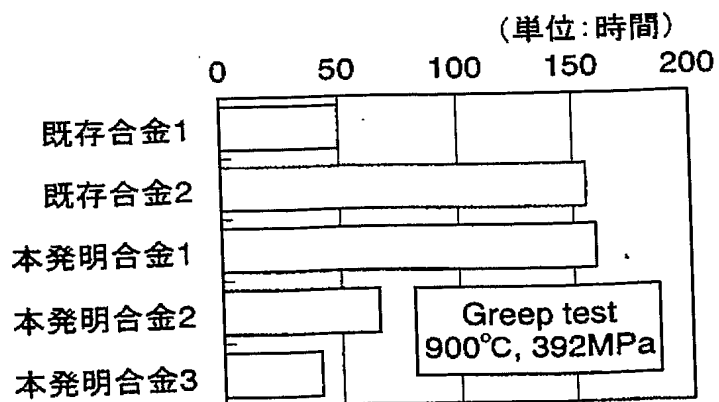
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 産業用ガスタービンの部品材料として、低質燃料に対応するための優れた耐高温腐食性と、高温化による熱効率向上に対応するための耐高温酸化性及び高温強度を有し、かつ、鑄造工程において高い収率を確保できるNi基超耐熱合金の提供。

【解決手段】 重量%で、Co 9～11%、Cr 9～12%、Mo 1%以下、W 6～9%、Al 4～5%、Ti 4～5%、Nb 1%以下、Ta 3%以下、Hf 0.5～1%、Re 3%以下、C 0.05～0.15%、B 0.005～0.015%、Zr 0.05%以下、及び残部がNiと不可避不純物からなる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-435037
受付番号	50302152526
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成 16 年 4 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【手数料の表示】

【納付金額】 21,000円

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 7 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県神戸市中央区東川崎町 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

川崎重工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 0 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 3 2 3 8]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構